

FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION AND MOLDED ARTICLE MADE THEREOF

Publication number: JP2003034749

Publication date: 2003-02-07

Inventor: YAMANAKA KATSUHIRO; TAKEYA YUTAKA

Applicant: TEIJIN CHEMICALS LTD

Classification:

- international: C08J5/00; C08K3/00; C08K5/01; C08K5/527;
C08L67/02; C08J5/00; C08K3/00; C08K5/00;
C08L67/00; (IPC1-7): C08L67/02; C08J5/00; C08K3/00;
C08K5/01; C08K5/527; C08L25/06; C08L61/06;
C08L63/00; C08L67/02

- european:

Application number: JP20020138136 20020514

Priority number(s): JP20020138136 20020514; JP20010144478 20010515

Report a data error here

Abstract of JP2003034749

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a flame-retardant polyester resin composition which contains substantially no halogens and is capable of attaining easily V-2 level of UL-94 rating and V-0 level under an advantageous condition. SOLUTION: This flame-retardant resin composition is composed substantially of (A) 100 pts.wt. of a resin composition (A component) containing at least 60 wt.% of an aromatic polyester resin, (B) 5-30 pts.wt. of a specific organic phosphorus compound (B-1 component) and 0.01-5 pts.wt. of a specific biscumyl compound (B-2 component), (C) 0-50 pts.wt. of an improved flame-retardant resin (C component) and (D) 0-200 pts.wt. of a filler (D component). A molded article made thereof is also provided.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-34749
(P2003-34749A)

(43) 公開日 平成15年2月7日(2003.2.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 0 8 L 67/02		C 0 8 L 67/02	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/00	CFD	C 0 8 J 5/00	CFD 4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	
5/01		5/01	
5/527		5/527	
審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 27 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2002-138136(P2002-138136)	(71) 出願人	000215888 帝人化成株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号
(22) 出願日	平成14年5月14日(2002.5.14)	(72) 発明者	山中 克浩 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 帝 人化成株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2001-144478(P2001-144478)	(72) 発明者	竹谷 豊 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 帝 人化成株式会社内
(32) 優先日	平成13年5月15日(2001.5.15)	(74) 代理人	100080609 弁理士 大島 正孝
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 難燃性樹脂成形物およびそれからの成形品

(57) 【要約】

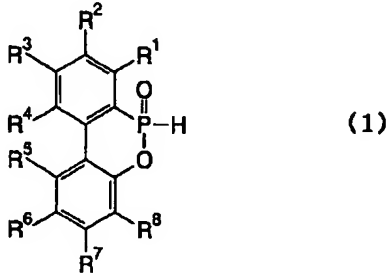
【課題】 ハロゲンを実質的に含有しない組成物であり、UL-94規格によるV-2レベル、好適条件下ではV-0レベルが容易に達成しうる難燃性のポリエステル樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 芳香族ポリエステル樹脂を少なくとも60重量%含有する樹脂成分(A成分)100重量部、(B) 特定の有機リン化合物(B-1成分)5~30重量部および特定のビスクミル化合物(B-2成分)0.01~5重量部、(C) 難燃性改良樹脂(C成分)0~50重量部および(D) 充填剤(D成分)0~200重量部から実質になる難燃性樹脂組成物およびその組成物からの成形品。

【特許請求の範囲】

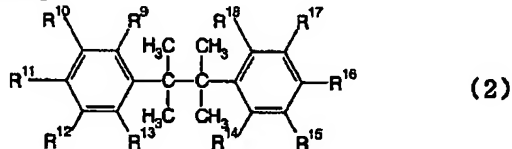
【請求項 1】 (A) 芳香族ポリエステル樹脂を少なくとも 60 重量%含有する樹脂成分 (A 成分) 100 重量部、(B) 下記一般式 (1) で表される有機リン化合物 (B-1 成分) 5~30 重量部および下記一般式 (2) で表されるビスクミル化合物 (B-2 成分) 0.01~5 重量部、(C) 難燃性改良樹脂 (C 成分) 0~50 重量部および (D) 充填剤 (D 成分) 0~200 重量部から実質的になる難燃性樹脂組成物。

【化 1】



(ここで、 $R^1 \sim R^8$ は同一または異なってもよく、水素原子、炭素数 1~12 のアルキル基、炭素数 1~12 のアルキルオキシ基、炭素数 1~12 のアルキルチオ基または Ar^3-Y 式で表される基 (ここで Y は -O-、-S- または炭素数 1~8 のアルキレン基を示し、 Ar^3 は炭素数 6~15 のアリール基を示す) を示す。)

【化 2】



(ここで、 $R^9 \sim R^{18}$ は同一または異なってもよく、水素原子、炭素数 1~12 のアルキル基、炭素数 1~12 のアルキルオキシ基、炭素数 1~12 のアルキルチオ基または Ar^3-Y 式で表される基 (ここで Y は -O-、-S- または炭素数 1~8 のアルキレン基を示し、 Ar^3 は炭素数 6~15 のアリール基を示す) を示す。)

【請求項 2】 (A) 芳香族ポリエステル樹脂を少なくとも 60 重量%含有する樹脂成分 (A 成分) 100 重量部、(B) 前記一般式 (1) で表される有機リン化合物 (B-1 成分) 5~30 重量部および前記一般式 (2) で表されるビスクミル化合物 (B-2 成分) 0.01~5 重量部、(C) 難燃性改良樹脂 (C 成分) 0~50 重量部、(D) 充填剤 (D 成分) 0~200 重量部および (E) フッ素含有樹脂 (E 成分) 0.01~10 重量部から実質的になる難燃性樹脂組成物。

【請求項 3】 (A) 芳香族ポリエステル樹脂は、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリブチレ

ンナフタレート樹脂、ポリシクロヘキサジメチルテレフタレート樹脂、ポリトリメチレンテレフタレート樹脂およびポリトリメチレンナフタレート樹脂からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 または 2 記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 4】 (A) 芳香族ポリエステル樹脂は、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂およびポリエチレンナフタレート樹脂からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 または 2 記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 5】 A 成分は、芳香族ポリエステル樹脂 (A-1 成分) 60~100 重量部およびポリフェニレンエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、スチレン系樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂およびポリエーテルイミド樹脂からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の熱可塑性樹脂 (A-2 成分) 40~0 重量部よりなる請求項 1 または 2 記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 6】 A 成分 100 重量部に対して、B-1 成分および B-2 成分の合計が 6~33 重量部である請求項 1 または 2 記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 7】 B-1 成分/B-2 成分の重量比が 4/1~70/1 の範囲である請求項 1 または 2 記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 8】 (C) 難燃性改良樹脂 (C 成分) は、フェノール樹脂 (C-i 成分)、エポキシ樹脂 (C-ii 成分) およびスチレン系樹脂 (C-iii 成分) からなる群から選ばれる少なくとも 1 種であり、A 成分 100 重量部に対して 0.01~45 重量部である請求項 1 または 2 記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 9】 (D) 充填剤 (D 成分) が、A 成分 100 重量部当たり 1~150 重量部配合されている請求項 1 または 2 記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 10】 実質的にはハロゲンを含有しない請求項 1 または 2 記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 11】 厚さ 1.6 mm の成形品において、UL-94 規格の難燃レベル V-0 を達成する請求項 1 または 2 記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 12】 厚さ 0.8 mm の成形品において、UL-94 規格の難燃レベル V-0 を達成する請求項 1 または 2 記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 13】 前記一般式 (1) で表される有機リン化合物 (B-1 成分) および前記一般式 (2) で表される有機リン化合物 (B-2 成分) の芳香族ポリエステル樹脂用の難燃剤。

【請求項 14】 前記請求項 1 または 2 記載の難燃性樹脂組成物から形成された成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高度な難燃性およ

び良好な物性を有する難燃性ポリエステル樹脂組成物およびそれからの成形品に関する。さらに詳しくは特定の有機リン化合物を難燃剤として含有しかつ実質的にハロゲンフリーの難燃性ポリエステル樹脂組成物およびそれからの成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリブチレンテレフタレート（以下PBTと略する）をはじめとする熱可塑性芳香族ポリエステル樹脂は優れた機械特性、耐熱性、耐薬品性等を有するため、電気・電子分野、機械構成部品分野、自動車分野 10 などの用途の成形品として広く使用されている。

【0003】これらの中でも、難燃性が要求される用途は非常に多く、従来は主にハロゲン含有化合物およびアンチモン化合物をそれぞれ難燃剤および難燃助剤とし、難燃性を付与した樹脂が提供されている。

【0004】しかしながら、ハロゲン含有難燃剤は分解生成物が電気製品中の金属を腐食する場合があり、さらに近年、一部のハロゲン含有難燃剤は環境への影響が問題となっており、樹脂成形品は欧州を中心として非ハロゲン化の動きが盛んになってきた。そのため難燃剤にお 20 いても非ハロゲンの需要が高まり、各樹脂に対する非ハロゲンの難燃剤の開発が盛んになった。ポリエステル樹脂に関しても種々の非ハロゲンによる難燃化技術が報告されているが、種々の問題から、実用化には至っていない。

【0005】非ハロゲン難燃剤としては、リン含有化合物が一般に用いられることが多く、本分野では赤リンやトリフェニルホスフェート（以下TPPと略する）等のリン酸エステルがよく用いられている。しかしながら、PBTなどのポリエステル樹脂は比較的加工温度が高く 30 赤リンでは毒性の高いホスフィンガスの発生が指摘され、また、赤リンを用いた場合には組成物が赤リン特有の褐色になり、その使用範囲が限定されるという問題もある。一方、低分子量のTPPではブリードアウトの問題があり、さらに、TPPに代表される芳香族リン酸エステルは一般に可塑効果を有するため、組成物の耐熱性が著しく低下する問題があった。

【0006】次にリン含有化合物を難燃剤として使用した難燃性樹脂組成物の改良技術について知られた文献を紹介する。例えば特開平7-126498号公報にポリ 40 エステル樹脂、分子内に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物並びにフェノール樹脂および／またはエポキシ基と反応しうる官能基を有するリン、窒素、ホウ素系化合物とを溶融反応してなる、ポリエステル樹脂用の非ハロゲン難燃剤が開示されている。特開平7-278267号公報には上記非ハロゲン難燃剤5～50重量部をポリエステル樹脂100重量部に添加した難燃性ポリエステル樹脂組成物が開示されている。しかしながら、かかる樹脂組成物は難燃性が未だ不十分であるだけでなく、流動性に劣り、さらにコスト的にも不利である 50

という問題がある。

【0007】特開平8-208884号公報にはポリスチレンやポリエステル等の如き熱可塑性樹脂にリン酸エステルや亜リン酸エステルの如きリン含有化合物（具体的にはトリフェニルホスフェート）とオルト位もしくはパラ位が置換されたフェノール樹脂類を併用添加することにより得られる難燃性樹脂組成物が開示されている。この樹脂組成物はブリードアウトや耐熱性低下の問題のみならず、充分な難燃性が得られないという欠点がある。

【0008】また、特公平2-37370号公報にはポリエチレンテレフタレートの如き150℃以上の軟化点を有する熱可塑性ポリエステル樹脂99～34重量部、熱硬化性樹脂により被覆された赤リン1～25重量部、および強化充填剤10～55重量部からなる難燃性ポリエステル樹脂組成物が開示されている。しかしながら、この樹脂組成物は先にも述べたように着色に関する問題、成形時におけるホスフィンガス発生の問題がある。

【0009】さらに、特開昭50-58319号公報には繊維形成性線状ポリエステル、アリールスピロホスフェート、および少なくとも40%の塩素原子または臭素原子を含有するハロゲン含有難燃剤からなる難燃性ポリエステル繊維組成物が開示されている。この公報は、具体的にはポリエチレンテレフタレートにアリールスピロホスフェートおよびハロゲン含有化合物を難燃成分として併用し配合した繊維の難燃性が示されている。

【0010】また、特開昭52-12329号公報（ドイツ特許第2630693および英国特許第1515223号）にはポリエステル繊維に特定の有機リン含有化合物を配合することによって、難燃性が発現することが開示されている。具体的にはポリエチレンテレフタレートと特定の有機リン化合物を混合して繊維を得て、この繊維から織物とし、その難燃性（例えば酸素指数）が僅かに向上する例が記載されている。この公報に記載された技術は、ポリエチレンテレフタレート繊維の難燃化に関し教示しているに過ぎない。

【0011】また、米国特許3,866,405号明細書では、特定のポリエステル樹脂とハロゲン含有スピロジホスフェートからなる難燃性繊維組成物が開示されている。この公報は、具体的にはポリエチレンテレフタレート樹脂にハロゲン元素を含有するスピロジホスフェートを配合し、得られた繊維の難燃性が示されている。しかしながら、この米国特許は繊維に関するものであり、ポリエステル繊維の難燃性の向上が見られるけれども、ハロゲン含有難燃剤を使用しており、前述したように環境への影響が問題となる。

【0012】また、米国特許4,257,931号明細書ではポリエステル樹脂とメラミンピロホスフェートと有機環状リン化合物からなる難燃性樹脂組成物が開示されている。この公報では、上記2種の難燃剤を併用することにより高い難燃効果が得られている。この難燃効果

はメラミンピロホスフェートによるものが大きい、このメラミンピロホスフェートを用いた場合には、成形品の外観不良が起こるため、実用化が困難であるという問題がある。

【0013】特開 2000-103972 号公報には、スチレン系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂またはポリカーボネート樹脂の如き熱可塑性樹脂の難燃化した組成物が開示されている。この公報には、難燃剤として芳香族ホスフェートおよび特定のリン化合物の 2 種の難燃剤を特定量使用すること、さらにラジカル発生剤またはフェノール樹脂をこれら難燃剤に併用することが記載されている。しかしこの公報記載の組成物によって達成された難燃性は V-2 レベルであって、高度な難燃レベルは得られていない。この組成物は芳香族ホスフェートの使用が必須であるため、そのブリードアウトが問題になり、成形品の耐加水分解が劣る。

【0014】また特開 2000-103973 号公報には、熱可塑性樹脂に、特定のリン化合物およびフェノール樹脂を必須の難燃剤として配合した難燃性樹脂組成物、およびこの組成物にさらにフッ素含有樹脂またはラジカル発生剤を配合した難燃性樹脂組成物が記載されている。しかしこの公報記載の組成物は難燃レベル V-0 が達成されることが現実的に示されているのは、ABS 樹脂、AS 樹脂、PPE 樹脂、ポリスチレン樹脂またはポリカーボネート樹脂である。この公報にはポリエステルの難燃性樹脂組成物について具体的には説明がない。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明の第 1 の目的は、高度な難燃性を有し、且つ工業的に有用な耐熱性および機械的特性等のバランスを兼ね備えたポリエステル樹脂組成物およびそれからの成形品を提供することにある。

【0016】本発明の第 2 の目的は、実質的にハロゲン含有しないで、UL94 規格の V-2 レベル以上、好適条件下では V-0 レベル以上の高度な難燃性を達成することができるポリエステル樹脂組成物およびそれからの成形品を提供することにある。

【0017】本発明の他の目的は、家電製品部品、電気・電子部品、機械構成品、自動車部品などに有利に利用できる難燃性のポリエステル樹脂組成物およびそれからの成形品を提供することにある。

【0018】本発明のさらに他の目的は、透明性に優れた難燃性樹脂組成物を提供することにある。

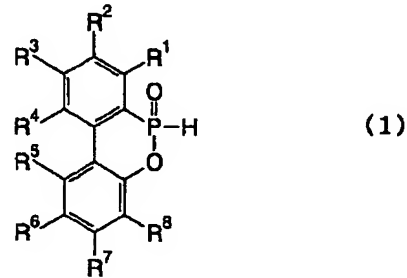
【0019】

【課題を解決するための手段】本発明者らの研究によれば、前記本発明の目的は、(A) 芳香族ポリエステル樹脂を少なくとも 60 重量%含有する樹脂成分 (A 成分) 100 重量部、(B) 下記一般式 (1) で表される有機リン化合物 (B-1 成分) 5~30 重量部および下記一

般式 (2) で表されるビスクミル化合物 (B-2 成分) 0.01~5 重量部、(C) 難燃性改良樹脂 (C 成分) 0~50 重量部および (D) 充填剤 (D 成分) 0~200 重量部から実質的になる難燃性樹脂組成物およびそれからの成形品により達成される。

【0020】

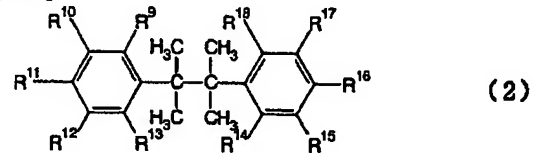
【化 3】



【0021】(ここで、 $R^1 \sim R^8$ は同一または異なってもよく、水素原子、炭素数 1~12 のアルキル基、炭素数 1~12 のアルキルオキシ基、炭素数 1~12 のアルキルチオ基または Ar^3-Y 式で表される基 (ここで Y は $-O-$ 、 $-S-$ または炭素数 1~8 のアルキレン基を示し、 Ar^3 は炭素数 6~15 のアリール基を示す) を示す。)

【0022】

【化 4】



【0023】(ここで、 $R^9 \sim R^{18}$ は同一または異なってもよく、水素原子、炭素数 1~12 のアルキル基、炭素数 1~12 のアルキルオキシ基、炭素数 1~12 のアルキルチオ基または Ar^3-Y 式で表される基 (ここで Y は $-O-$ 、 $-S-$ または炭素数 1~8 のアルキレン基を示し、 Ar^3 は炭素数 6~15 のアリール基を示す) を示す。)

【0024】本発明によれば、優れた機械的特性を有し、かつ難燃レベルが少なくとも V-2、好適条件下では V-0 を達成する難燃性ポリエステル樹脂組成物が得られる。

【0025】以下本発明の難燃性樹脂組成物についてさらに詳細に説明する。

【0026】本発明において樹脂成分は芳香族ポリエステル樹脂が構成樹脂成分 (A 成分) 中主たる成分を占めればよく、好ましくは芳香族ポリエステル樹脂 (A-1 成分) が少なくとも 60 重量%、好ましくは少なくとも 70 重量%、特に好ましくは少なくとも 80 重量%であればよい。A 成分中 40 重量%未満、好ましくは 30 重量%未満、特に好ましくは 20 重量%未満は他の樹脂 (A-2 成分) であってもよい。この他の樹脂について

は後で詳しく説明する。

【0027】本発明の構成樹脂成分(A成分)中の芳香族ポリエステル樹脂(A-1成分)は芳香族ジカルボン酸を主たるジカルボン酸成分とし、炭素数2~10の脂肪族ジオールを主たるグリコール成分とするポリエステルである。好ましくはジカルボン酸成分の80モル%以上、より好ましくは90モル%以上が芳香族ジカルボン酸成分からなる。一方、グリコール成分は好ましくは80モル%以上、より好ましくは90モル%以上が炭素数2~10の脂肪族ジオール成分からなる。

【0028】芳香族ジカルボン酸成分としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、メチルテレフタル酸、メチルイソフタル酸および2,6-ナフタレンジカルボン酸等を好ましい例として挙げるができる。これらは1種または2種以上を用いることができる。芳香族ジカルボン酸以外の従たるジカルボン酸としては例えばアジピン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、アゼライン酸、ドデカンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸または脂環族ジカルボン酸などを挙げるができる。

【0029】炭素数2~10の脂肪族ジオールとしては、例えばエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族ジオールおよび1,4-シクロヘキサジメタノール等の脂環族ジオールを挙げるができる。炭素数2~10の脂肪族ジオール以外のグリコールとしては例えばp,p'-ジヒドロキシエトキシビスフェノールA、ポリオキシエチレングリコール等を挙げるができる。

【0030】芳香族ポリエステル樹脂(A-1成分)の好ましい例としては、主たるジカルボン酸成分がテレフタル酸および2,6-ナフタレンジカルボン酸から選ばれる少なくとも1種のジカルボン酸と、主たるジオール成分がエチレングリコール、トリメチレングリコール、およびテトラメチレングリコールから選ばれる少なくとも1種のジオールからなるエステル単位を有するポリエステルである。

【0031】具体的な芳香族ポリエステル樹脂(A-1成分)は、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリブチレンナフタレート樹脂、ポリシクロヘキサジメチルテレフタレート樹脂、ポリトリメチレンテレフタレート樹脂およびポリトリメチレンナフタレート樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種であるのが好ましい。

【0032】特に好ましくは、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂およびポリエチレンナフタレート樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種である。とりわけポリブチレンテレフタレート樹脂が特に好ましい。

【0033】また、本発明の芳香族ポリエステル樹脂(A-1成分)として、上記繰り返し単位をハードセグメントの主たる繰り返し単位とするポリエステルエラストマーを用いることもできる。

【0034】テトラメチレンテレフタレートまたはテトラメチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレートハードセグメントの主たる繰り返し単位とするポリエステルエラストマーのソフトセグメントとしては、例えばジカルボン酸がテレフタル酸、イソフタル酸、セバシン酸およびアジピン酸より選ばれる少なくとも1種のジカルボン酸からなり、ジオール成分が炭素数5~10の長鎖ジオールおよびH(OCH₂CH₂)_iOH(i=2~5)よりなる群から選ばれる少なくとも1種のジオールからなり、さらに融点が100℃以下または非晶性であるポリエステルまたはポリプロラクトンからなるものを用いることができる。

【0035】なお、主たる成分とは、全ジカルボン酸成分または全グリコール成分の80モル%以上、好ましくは90モル%以上の成分であり、主たる繰り返し単位とは、全繰り返し単位の80モル%以上、好ましくは90モル%以上の繰り返し単位である。

【0036】本発明における芳香族ポリエステル樹脂の分子量は、通常成形品として使用しうる固有粘度を有していればよく、35℃、オルトクロロフェノール中で測定した固有粘度が好ましくは0.5~1.6dl/g、さらに好ましくは0.6~1.5dl/gである。

【0037】また芳香族ポリエステル樹脂は、末端カルボキシ基(-COOH)量が1~60当量/T(ポリマー1トン)であるのが有利である。この末端カルボキシ基量は、例えばm-クレゾール溶液をアルカリ溶液で電位差滴定法により求めることができる。

【0038】本発明の構成樹脂(A成分)は、前記芳香族ポリエステル樹脂(A-1成分)の他に他の熱可塑性樹脂(A-2成分)を含有していてもよい。前述したように他の樹脂(A-2成分)はA成分に基づいて40重量%未満であり、好ましくは30重量%未満である。

【0039】このA-2成分としての熱可塑性樹脂としてはポリフェニレンエーテル樹脂(PPE)、ポリカーボネート樹脂(PC)、ポリアミド樹脂(PA)、ポリオレフィン樹脂(PO)、ポリスチレン系樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂(PPS)およびポリエーテルイミド樹脂(PEI)からなる群から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。これらA-2成分のうち、好ましいのはポリフェニレンエーテル樹脂(PPE)、ポリカーボネート樹脂(PC)、ポリアミド樹脂(PA)、ポリオレフィン樹脂(PO)およびポリスチレン系樹脂である。

【0040】次のこのA-2成分としての熱可塑性樹脂について具体的に説明する。

【0041】A-2成分としてのポリフェニレンエーテ

ル樹脂としては、通常PPE樹脂として知られたものが使用できる。かかるPPEの具体例としては、(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン) エーテル、(2, 6-ジエチル-1, 4-フェニレン) エーテル、(2, 6-ジプロピル-1, 4-フェニレン) エーテル、(2-メチル-6-エチル-1, 4-フェニレン) エーテル、(2-メチル-6-プロピル-1, 4-フェニレン) エーテル、(2, 3, 6-トリメチル-1, 4-フェニレン) エーテル等の単独重合体および/あるいは共重合体が挙げられ、特に好ましくはポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン) エーテルが挙げられる。また、これらのPPEにスチレン化合物がグラフト重合した共重合体であっても良い。かかるPPEの製造法は特に限定されるものではなく、例えば、米国特許第3, 306, 874号記載の方法による第一銅塩とアミン類の錯体を触媒として用い、2, 6-キシレノールを酸化重合することにより容易に製造できる。

【0042】PPE樹脂の分子量の尺度である還元粘度 η_{sp}/C (0.5 g/dl、トルエン溶液、30℃測定) は、0.2~0.7 dl/gであり、好ましくは0.3~0.6 dl/gである。還元粘度がこの範囲のPPE樹脂は成形加工性、機械物性のバランスがよく、PPE製造時の触媒量等を調整する事により、容易に還元粘度を調整することが可能である。

【0043】A-2成分としてのポリカーボネート系樹脂(PC)とは、塩化メチレン等の溶媒を用いて種々のジヒドロキシアリール化合物とホスゲンとの界面重合反応によって得られるもの、またはジヒドロキシアリール化合物とジフェニルカーボネートとのエステル交換反応により得られるものが挙げられる。代表的なものとしては、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとホスゲンの反応で得られるポリカーボネートである。

【0044】ポリカーボネートの原料となるジヒドロキシアリール化合物としては、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシ-3-シクロヘキシルフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)プロパン、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロドデカン、4, 4'-ジヒドロキシフェニルエー

テル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトンなどがある。これらのジヒドロキシアリール化合物は単独でまたは2種以上組み合わせて使用できる。

【0045】好ましいジヒドロキシアリール化合物には、耐熱性の高い芳香族ポリカーボネートを形成するビスフェノール類、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンなどのビス(ヒドロキシフェニル)アルカン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンなどのビス(ヒドロキシフェニル)シクロアルカン、ジヒドロキシジフェニルスルフィド、ジヒドロキシジフェニルスルホン、ジヒドロキシジフェニルケトンなどである。特に好ましいジヒドロキシアリール化合物には、ビスフェノールA型芳香族ポリカーボネートを形成する2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンである。

【0046】なお、耐熱性、機械的強度などを損なわない範囲であれば、ビスフェノールA型芳香族ポリカーボネートを製造する際、ビスフェノールAの一部を、他のジヒドロキシアリール化合物で置換してもよい。

【0047】ポリカーボネート樹脂の分子量は特に制限する必要はないが、あまりに低いと強度が十分でなく、あまりに高いと熔融粘度が高くなり成形し難くなるので、粘度平均分子量で表して通常10,000~50,000、好ましくは、15,000~30,000である。ここでいう粘度平均分子量(M)は塩化メチレン100mlにポリカーボネート樹脂0.7gを20℃で溶解した溶液から求めた比粘度(η_{sp})を次式に挿入して求めたものである。

$$\eta_{sp}/C = [\eta] + 0.45 \times [\eta]^2 C$$

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} M^{0.88}$$

(但し $[\eta]$ は極限粘度、Cはポリマー濃度で0.7)

【0048】ポリカーボネート樹脂を製造する基本的な手段を簡単に説明する。カーボネート前駆物質としてホスゲンを用いる界面重合法(溶液重合法)では、通常酸結合剤および有機溶媒の存在下に反応を行う。酸結合剤としては例えば水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、またはピリジン等のアミン化合物が用いられる。有機溶媒としては例えば塩化メチレン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素が用いられる。また反応促進のために例えば第三級アミンや第四級アンモニウム塩等の触媒を用いることができ、分子量調節剤として例えばフェノールやp-tert-ブチルフェノールのようなアルキル置換フェノール等の末端停止剤を用いることが望ましい。反応温度は通常0~40℃、反応時間は数分~5時間、反応中のpHは10以上

に保つのが好ましい。尚結果として得られた分子鎖末端の全てが末端停止剤に由来の構造を有する必要はない。

【0049】カーボネート前駆物質として炭酸ジエステルを用いるエステル交換反応（溶融重合法）では、不活性ガスの存在下に所定割合の二価フェノールを炭酸ジエステルと加熱しながら攪拌し、生成するアルコールまたはフェノール類を留出させる方法により行う。反応温度は生成するアルコールまたはフェノール類の沸点等により異なるが、通常120～350℃の範囲である。反応はその初期から減圧にして生成するアルコールまたはフェノール類を留出させながら反応を完結させる。かかる反応の初期段階で二価フェノール等と同時にまたは反応の途中段階で末端停止剤を添加させる。また反応を促進するために現在公知のエステル交換反応に用いられる触媒を用いることができる。このエステル交換反応に用いられる炭酸ジエステルとしては、例えばジフェニルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート等が挙げられる。これらのうち特にジフェニルカーボネートが好ましい。

【0050】A-2成分としてのポリアミド樹脂（PA）としては、例えば、環状ラクタムの開環重合物、アミノカルボン酸の重合物、二塩基酸とジアミンとの重縮合物などが挙げられ、具体的にはナイロン6、ナイロン66、ナイロン46、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン11、ナイロン12などの脂肪族ポリアミドおよびポリ（メタキシレンアジパミド）、ポリ（ヘキサメチレンテレフタルアミド）、ポリ（ノナメチレンテレフタルアミド）、ポリ（ヘキサメチレンイソフタルアミド）、ポリ（テトラメチレンイソフタルアミド）などの脂肪族-芳香族ポリアミド、およびこれらの共重合体や混合物を挙げることができる。本発明に使用できるポリアミドとしては特に限定されるものではない。

【0051】このようなポリアミド樹脂の分子量としては特に限定されるものではないが、98%硫酸中、濃度1%、25℃で測定する相対粘度が1.7～4.5を使用することができ、好ましくは、2.0～4.0、特に好ましくは2.0～3.5である。

【0052】A-2成分としてのポリオレフィン樹脂とは、エチレン、プロピレン、ブテン等のオレフィン類の単重合体もしくは共重合体、あるいはこれらのオレフィン類と共重合可能な単量体成分との共重合体である。具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン- α -オレフィン共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体等が挙げられる。これらポリオレフィン樹脂の分子量に関しては特に限定されるものではないが、高分子量のものほど難燃性が良好となる。

【0053】A-2成分としてのスチレン系樹脂とは、スチレン、 α -メチルスチレンまたはビニルトルエン等の芳香族ビニル単量体の単独重合体または共重合体、これらの単量体とアクリロニトリル、メチルメタクリレート等のビニル単量体との共重合体、ポリブタジエン等のジエン系ゴム、エチレン-プロピレン系ゴム、アクリル系ゴムなどにスチレンおよび/またはスチレン誘導体、またはスチレンおよび/またはスチレン誘導体と他のビニルモノマーをグラフト重合させたものである。スチレン系樹脂の具体例としては、例えばポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン（HIPS）、アクリロニトリル-スチレン共重合体（AS樹脂）、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体（ABS樹脂）、メチルメタクリレート-ブタジエン-スチレン共重合体（MBS樹脂）、メチルメタクリレート-アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体（MABS樹脂）、アクリロニトリル-アクリルゴム-スチレン共重合体（AAS樹脂）、アクリロニトリル-エチレンプロピレン系ゴム-スチレン共重合体（AES樹脂）等の樹脂、またはこれらの混合物が挙げられる。耐衝撃性の観点からは、ゴム変性スチレン系樹脂が好ましく、ゴム変性スチレン系樹脂はビニル芳香族系重合体よりなるマトリックス中にゴム状重合体が粒子状に分散してなる重合体をいい、ゴム状重合体の存在下に芳香族ビニル単量体、必要に応じてビニル単量体を加えて単量体混合物を公知の塊状重合、塊状懸濁重合、溶液重合または乳化重合することにより得られる。

【0054】前記ゴム状重合体の例としては、ポリブタジエン、ポリ（スチレン-ブタジエン）、ポリ（アクリロニトリル-ブタジエン）等のジエン系ゴムおよび上記ジエンゴムを水素添加した飽和ゴム、イソプレンゴム、クロロプレンゴム、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル系ゴム、およびエチレン-プロピレン-ジエンモノマー三元共重合体（EPDM）等を挙げることができ、特にジエン系ゴムが好ましい。

【0055】上記のゴム状重合体の存在下に重合させるグラフト共重合可能な単量体混合物中の必須成分の芳香族ビニル単量体は、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、パラメチルスチレン等であり、スチレンが最も好ましい。

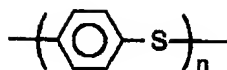
【0056】必要に応じて添加することが可能な、ビニル単量体としては、アクリロニトリル、メチルメタクリレート等が挙げられる。

【0057】ゴム変性スチレン樹脂におけるゴム状重合体は、1～50重量%、好ましくは2～40重量%である。グラフト重合可能な単量体混合物は、99～50重量%、好ましくは98～60重量%である。

【0058】A-2成分としてのポリフェニレンサルファイド樹脂（PPS）は下記式で表される繰返し単位を有する。

【0059】

【化5】



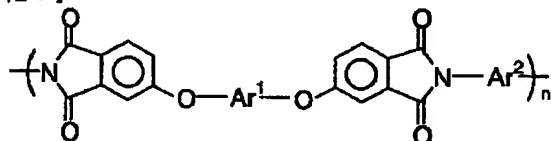
【0060】式中、 n は1以上の整数であり、50～500の整数が好ましく100～400の整数がより好ましく、直鎖状、架橋状いずれであってもよい。

【0061】ポリフェニレンサルファイド樹脂の製造方法の例としてはジクロロベンゼンと二硫化ナトリウムとを反応させる方法が挙げられる。架橋状のものは低重合度のポリマーを重合のち、空気の下で加熱し、部分架橋を行い高分子量化する方法で製造することができ、直鎖状のものは重合時に高分子量化する方法で製造することができる。

【0062】A-2成分としてのポリエーテルイミド樹脂(PEI)は、下記式で表される繰返し単位を有する。

【0063】

【化6】



【0064】式中の Ar^1 は芳香族ジヒドロキシ化合物残基を示し、 Ar^2 は芳香族ジアミン残基を示す。芳香族ジヒドロキシ化合物としては、前述したポリカーボネート樹脂の説明で示した芳香族ジヒドロキシ化合物が挙げられ、特にビスフェノールAが好ましい。芳香族ジアミンとしては m -フェニレンジアミン、 p -フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニル、3,4'-ジアミノジフェニル、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホンおよびジアミノジフェニルスルフィド等が挙げられる。

【0065】前記式中の n は5～1,000の整数を示し、10～500の整数が好ましい。

【0066】また、ポリエーテルイミド樹脂の製造方法の例は、米国特許第3,847,867号、米国特許第3,847,869号、米国特許第3,850,885号、米国特許第3,852,242号および米国特許第3,855,178号などに記載されている。

【0067】前述した種々のA-2成分のうち、ポリフェニレンエーテル樹脂(PPE)、ポリカーボネート樹脂(PC)、ポリアミド樹脂(PA)またはポリスチレン系樹脂が好ましい。

【0068】本発明の難燃性樹脂組成物は、難燃剤としてB-1成分およびB-2成分を組合せて、使用する点に特徴を有している。以下B-1成分およびB-2成分について説明する。

【0069】難燃性樹脂組成物における難燃剤は、前記一般式(1)で表される有機リン化合物(B-1成分)および前記一般式(2)で表されるビスクミル化合物(B-2成分)である。

【0070】前記一般式(1)の有機リン化合物(B-1成分)は、6H-ベンゾ[c,e][1,2]オキサホスホリン-6-オン誘導体である。この化合物における2つのベンゼン環には、それぞれ1～4個、好ましくは1～2個の置換基を有していてもよい。その置換基($R^1 \sim R^8$)としては、(i)メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、ネオペンチル基およびノニル基の如き炭素数1～12のアルキル基、好ましくは炭素数1～9のアルキル基、(ii)メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基およびペントキシ基の如き炭素数1～12のアルキルオキシ基、好ましくは炭素数1～9のアルキルオキシ基、(iii)メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基およびペンチルチオ基の如き炭素数1～12のアルキルチオ基、好ましくは炭素数1～9のアルキルチオ基および(iv) Ar^3-Y 式で表される基(ここでYは-O、-Sまたは炭素数1～8、好ましくは炭素数1～4のアルキレン基を示し、 Ar^3 は炭素数6～15、好ましくは炭素数6～10のアリール基を示す)が挙げられる。B-1成分として、 $R^1 \sim R^8$ が全て水素原子である有機リン化合物は入手容易であり特に好ましい。

【0071】かかるB-1成分の有機リン化合物は、通常フリーデル・クラフツ型触媒存在下にて o -フェニルフェノール化合物に3塩化リンを加熱縮合させ、しかる後に加水分解を行うことによって得ることができる。かかる反応は、例えば、特開昭47-16436号公報、特開平7-145185号公報、特開平10-1490号公報に開示されており、この手法が好ましく採用される。

【0072】前記一般式(2)のビスクミル化合物(B-2成分)における2つのベンゼン環には、それぞれ1～5個、好ましくは1～3個の置換基を有していてもよい。その置換基としては、前記一般式(1)における置換基と同様に前記(i)炭素数1～12のアルキル基、(ii)炭素数1～12のアルキルオキシ基、(iii)炭素数1～12のアルキルチオ基および(iv) Ar^3-Y 式で表される基から選ばれる置換基が挙げられる。B-2成分として、 $R^9 \sim R^{18}$ が全て水素原子である化合物(ビスクミル)は入手容易でありかつ経済的にも特に好ましい。

【0073】組成物において、B-1成分の配合量は、樹脂成分(A成分)100重量部に対して、5～30重量部であり、好ましくは6～25重量部、より好ましくは7～20重量部である。5重量部より少ないと得られる樹脂組成物は難燃性に劣り好ましくなく、30重量部

より多く配合すると樹脂組成物の物性低下の原因となり、またコスト的に不利でもあり好ましくない。

【0074】また、B-2成分の配合量は樹脂成分(A成分)100重量部に対して、0.01~5重量部であり、好ましくは0.02~4重量部、より好ましくは0.03~3重量部である。0.01重量部より少ないと得られる樹脂組成物は難燃性に劣り好ましくなく、5重量部より多く配合すると樹脂組成物の物性低下、さらに難燃性の低下の原因となり、またコスト的に不利でもあり好ましくない。

【0075】組成物において、B-1成分およびB-2成分の合計は、A成分100重量部に対して、6~33重量部、好ましくは7~30重量部であるのが有利であり、またB-1成分/B-2成分の重量比が4/1~70/1の範囲、好ましくは5/1~60/1の範囲であるのが有利である。

【0076】次に本発明の難燃性樹脂組成物に配合することができる難燃性改良樹脂(C成分)について説明する。C成分の配合により難燃性を向上することができる。難燃性改良樹脂としてはフェノール樹脂(C-i成分)、エポキシ樹脂(C-ii成分)またはスチレン系樹脂(C-iii成分)成分が好適である。以下これらC-i成分~C-iii成分について具体的に説明する。

【0077】C-i成分として使用されるフェノール樹脂とは、フェノール性水酸基を複数有する高分子であれば任意であり、例えばノボラック型、レゾール型および熱反応型の樹脂、あるいはこれらを変性した樹脂が挙げられる。これらは、硬化剤未添加の未硬化樹脂、半硬化樹脂、あるいは硬化樹脂であってもよい。中でも、硬化剤未添加で非反応性であるフェノールノボラック樹脂が難燃性、耐衝撃性、経済性の点で好ましい。また、形状は特に限定されず、粉碎品、粒状、フレーク状、粉末状、針状、液状など何れも使用できる。上記フェノール樹脂は必要に応じて1種または2種以上の混合物として使用することができる。

【0078】フェノール樹脂は特に限定するものではなく、一般に市販されているものを使用することができる。例えば、ノボラック型フェノール樹脂の場合、フェノール類とアルデヒド類のモル比を1:0.7~1:0.9となるように反応槽に仕込み、さらにシュウ酸、塩酸、硫酸、トルエンスルホン酸等の触媒を加えた後に加熱、還流反応を行う。生成した水を除去するため真空脱水あるいは静置脱水し、さらに残っている水と未反応のフェノール類を除去することにより得られる。これらの樹脂は複数の原料成分を用いることにより、共縮合フェノール樹脂を得ることができ、これについても同様に使用することができる。

【0079】また、レゾール型フェノール樹脂の場合、フェノール類とアルデヒド類のモル比を1:1~1:2となるように反応槽に仕込み、さらに水酸化ナトリウ

ム、アンモニア水、その他の塩基性物質などの触媒を加えた後、ノボラック型フェノール樹脂と同様の操作を行うことによって得ることができる。

【0080】ここで、フェノール類とはフェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、チモール、p-tert-ブチルフェノール、tert-ブチルカテコール、カテコール、イソオイゲノール、o-メトキシフェノール、4,4'-ジヒドロキシフェニルプロパン、サルチル酸イソアミル、サルチル酸ベンジル、サルチル酸メチル、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール等が挙げられる。これらのフェノール類は必要に応じて1種または2種以上の混合物として用いることができる。一方、アルデヒド類とは、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、ポリオキシメチレン、トリオキサン等が挙げられる。これらのアルデヒド類についても必要に応じて1種または2種以上の混合物として用いることができる。

【0081】フェノール樹脂の分子量についても、特に限定されるものではないが、好ましくは数平均分子量200~2,000、さらに好ましくは400~1,500の範囲のものが機械的物性、成形加工性、経済性に優れ好ましい。

【0082】C-ii成分として使用されるエポキシ樹脂とは、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ビフェノール型エポキシ樹脂などが挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。これらのエポキシ樹脂は、その使用にあたって1種類のみ限定されるものではなく、2種類以上の併用または、各種変性されたものでも使用可能である。

【0083】難燃性改良樹脂としてのC-iii成分と使用されるスチレン系樹脂としては、スチレン、 α -メチルスチレンまたはビニルトルエンなどの芳香族ビニル単量体の単独重合体またはこれらの共重合体の他に、これら単量体とビニルモノマーとの共重合体が挙げられる。C-iii成分としてのスチレン系樹脂は、前記芳香族ビニル単量体成分の含有量が50重量%以上、好ましくは60重量%以上、特に好ましくは70重量%以上のものが好適である。

【0084】かかるC-iii成分としてのスチレン系樹脂としては、例えばポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン(HIPS)、アクリロニトリル・スチレン共重合体(AS樹脂)、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体(ABS樹脂)、メチルメタクリレート・ブタジエン・スチレン共重合体(MBS樹脂)、メチルメタクリレート・アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体(MABS樹脂)、アクリロニトリル・アク

リルゴム・スチレン共重合体 (AAS 樹脂)、アクリロニトリル・エチレンプロピレン系ゴム・スチレン共重合体 (AES 樹脂) 等の樹脂、またはこれらの混合物が挙げられる。

【0085】前記難燃性改良樹脂 (C 成分) を配合する場合、その割合は、A 成分 100 重量部に対して 0.01~45 重量部、好ましくは 0.1~40 重量部、特に好ましくは 0.5~35 重量部である。C 成分が C-i i 成分である場合、その配合割合が A 成分 100 重量部に対して 0.01~10 重量部、好ましくは 0.1~5 重量部の少量であっても、難燃性が著しく改良される。

【0086】本発明の難燃性樹脂組成物には、充填剤 (D 成分) を配合することができる。充填剤は成形品の物性、殊に機械的特性を改良する目的で配合されるものであればよく、無機あるいは有機の充填剤いずれであってもよい。好ましくは繊維状の充填剤である。

【0087】充填剤 (D 成分) としては、例えばガラスチョップドファイバー、ガラスミルドファイバー、ガラスロービングストランド、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ガラス粉末等のガラス系充填剤；カーボンファイバー、カーボンミルドファイバー、カーボンロービングストランド、カーボンフレーク等のカーボン系充填剤；タルク、マイカ、ワラストナイト、カオリン、モンモリロナイト、ベントナイト、セピオライト、ゾノトライト、クレー、シリカ等の無機充填剤；アラミドファイバー等の有機充填剤；酸化チタン等の無機顔料、カーボンブラック等が挙げられ、これらのなかから選択するか、またはこれらの組み合わせとすることができる。また、樹脂組成物を補強する目的では、繊維状の充填剤を配合することが好ましく、ガラス繊維、または炭素繊維、もしくはこれらの混合物を配合することが好ましい。

【0088】これらの無機充填剤は必要に応じて収束剤または表面処理剤を用いることができる。収束剤または表面処理剤の種類としては特に限定はされないが、一般に官能性化合物、例えばエポキシ系化合物、シラン系化合物、チタネート系化合物等が挙げられ、樹脂に適したものを選択することが好ましい。好ましくはエポキシ系化合物、より好ましくはビスフェノール A 型またはノボラック型エポキシ樹脂である。

【0089】前記充填剤 (D 成分) を配合する場合、その割合は前記樹脂成分 (A 成分) 100 重量部に対して、1~200 重量部、好ましくは 1~150 重量部、より好ましくは 1~100 重量部である。200 重量部より多く配合すると樹脂組成物の難燃性および物性低下の原因となり、また操作性、成形性についても困難となり、あまり好ましくない。

【0090】本発明の難燃性樹脂組成物にはフッ素含有樹脂 (E 成分) を配合することができる。E 成分の配合により成形品の難燃性が改良される。殊に成形品の燃焼テストにおける滴下が抑制される。

【0091】E 成分として使用するフッ素含有樹脂としては、フィブリル形成能を有するものであれば特に限定されるものではないが、例えばテトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、ビニルフルオリド、ビニリデンフルオリド、ヘキサフルオロプロピレン等のフッ素含有モノマーの単独または共重合体が挙げられる。特にフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンが好ましい。フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンとしてはテトラフルオロエチレンを乳化重合して得られるラテックスを凝析および乾燥した粉末 (いわゆるポリテトラフルオロエチレンのファインパウダーであり、ASTM 規格においてタイプ 3 に分類されるもの) が挙げられる。あるいはそのラテックスに界面活性剤を加え濃縮および安定化して製造される水性分散体 (いわゆるポリテトラフルオロエチレンのディスパージョン) が挙げられる。

【0092】かかるフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンの分子量は、標準比重から求められる数平均分子量において 100 万~1,000 万、より好ましくは 200 万~900 万である。

【0093】さらにかかるフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンは、1 次粒子径が 0.05~1.0 μm の範囲のものが好ましく、より好ましくは 0.1~0.5 μm である。ファインパウダーを使用する場合の 2 次粒子径としては 1~1,000 μm のものが使用可能であり、さらに好ましくは 10~500 μm のものを用いることができる。

【0094】かかるポリテトラフルオロエチレンは UL 規格の垂直燃焼テストにおいて試験片の燃焼テスト時に熔融滴下防止性能を有しており、かかるフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンとしては具体的には、例えば三井・デュポンフロケミカル (株) 製のテフロン (登録商標) 6 J およびテフロン (登録商標) 30 J、ダイキン化学工業 (株) 製のポリフロン MPA FA-500、ポリフロン F-201 L およびポリフロン D-1、および旭アイシーアイフロポリマーズ (株) 製の CD076 などを挙げることができる。

【0095】かかるポリテトラフルオロエチレンはファインパウダーにおいて、2 次凝集を防止するために各種の処理を施したものがより好ましく使用される。かかる処理としては、ポリテトラフルオロエチレンの表面を焼成処理することが挙げられる。またかかる処理としては、フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンの表面を非フィブリル形成能のポリテトラフルオロエチレンで被覆することが挙げられる。本発明においてより好ましいのは後者の処理を行ったポリテトラフルオロエチレンである。前者の場合には、目的とするフィブリル形成能が低下しやすいためである。かかる場合フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンが全体量の 70~95 重量% の範囲であることが好ましい。

またフィブリル非形成能ポリテトラフルオロエチレンとしては、その分子量が標準比重から求められる数平均分子量において1万~100万、より好ましく1万~80万である。

【0096】かかるポリテトラフルオロエチレン（以下PTFEと称することがある）は、上記の通り固体形状の他、水性分散液形態のものも使用可能である。

【0097】かかるポリテトラフルオロエチレンは、通常の固体形状の他、水性エマルジョン、およびディスパーション形態のものも使用可能であるが、分散剤成分が耐湿熱性に悪影響を与えやすいため、特に固体状態のものが好ましく使用できる。

【0098】またかかるフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンは樹脂中での分散性を向上させ、さらに良好な外観および機械的特性を得るために、ポリテトラフルオロエチレンのエマルジョンとビニル系重合体のエマルジョンとの凝集混合物も好ましい形態として挙げる事ができる。

【0099】ここでビニル系重合体としては、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン、HIPS、AS樹脂、ABS樹脂、MBS樹脂、MABS樹脂、AAS樹脂、ポリメチル（メタ）アクリレート、スチレンおよびブタジエンからなるブロック共重合体およびその水添共重合体、スチレンおよびイソブレンからなるブロック共重合体、およびその水添共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、エチレン-プロピレンのランダム共重合体およびブロック共重合体、エチレン-ブテンのランダム共重合体およびブロック共重合体、エチレンと α -オレフィンの共重合体、エチレン-ブチルアクリレート等のエチレン-不飽和カルボン酸エステルとの共重合体、ブチルアクリレート-ブタジエン等のアクリル酸エステル-ブタジエン共重合体、ポリアルキル（メタ）アクリレート等のゴム質重合体、ポリオルガノシロキサンおよびポリアルキル（メタ）アクリレートを含む複合ゴム、さらにかかる複合ゴムにスチレン、アクリロニトリル、ポリアルキルメタクリレート等のビニル系単量をグラフトした共重合体等を挙げる事ができる。

【0100】かかる凝集混合物を調製するためには、平均粒子径0.01~1 μ m、特に0.05~0.5 μ mを有する上記ビニル系重合体の水性エマルジョンを、平均粒子径0.05~10 μ m、特に0.05~1.0 μ mを有するポリテトラフルオロエチレンの水性エマルジョンと混合する。かかるポリテトラフルオロエチレンのエマルジョンは、含フッ素界面活性剤を用いる乳化重合でポリテトラフルオロエチレンを重合させることにより得られる。なお、かかる乳化重合の際、ヘキサフルオロプロピレン等の他の共重合体成分をポリテトラフルオロエチレン全体の10重量%以下で共重合させることも可能である。

【0101】なお、かかる凝集混合物を得る際には、適

当なポリテトラフルオロエチレンのエマルジョンは通常40~70重量%、特に50~65重量%の固形分含量を有し、ビニル系重合体のエマルジョンは25~60重量%、特に30~45重量%の固形分を有するものが使用される。さらに凝集混合物中のポリテトラフルオロエチレンの割合は、凝集混合物に使用されるビニル系重合体との合計100重量%中、1~80重量%、特に1~60重量%のものが好ましく使用できる。上記のエマルジョンを混合後、攪拌混合し塩化カルシウム、硫酸マグネシウム等の金属塩を溶解した熱水中に投入し、塩析、凝固させることにより分離回収する製造方法を好ましく挙げる事ができる。他に攪拌した混合エマルジョンをスプレー乾燥、凍結乾燥等の方法により回収する方法も挙げる事ができる。

【0102】また、フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンのエマルジョンとビニル系重合体のエマルジョンとの凝集混合物の形態は種々のものが使用可能であり、例えばポリテトラフルオロエチレン粒子の周りをビニル系重合体を取り囲んだ形態、ビニル系重合体の周りをポリテトラフルオロエチレンを取り囲んだ形態、1つの粒子に対して、数個の粒子が凝集した形態などを挙げる事ができる。

【0103】さらに、凝集混合物のさらに外層に、同じまたは別の種類のビニル系重合体がグラフト重合したものも使用可能である。かかるビニル系単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、メタクリル酸メチル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ドデシル、アクリル酸ドデシル、アクリロニトリル、アクリル酸-2-エチルヘキシルを好ましく挙げる事ができ、これらは単独でもまた共重合することも可能である。

【0104】上記のフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンのエマルジョンとビニル系重合体のエマルジョンとの凝集混合物の市販品としては、三菱レイヨン（株）よりメタブレン「A3000」、およびGEスペシャリティーケミカルズ社より「BLENDEX 449」を代表例として挙げる事ができる。

【0105】E成分を配合する場合その割合は、A成分100重量部に対して0.01~10重量部が好ましく、より好ましくは0.1~5重量部である。0.01重量部以上では十分な溶融滴下防止性能が得られ易く、10重量部以下では外観不良や分散不良を起こし難くなり、さらに経済的にも有利となるため好ましい。

【0106】本発明の樹脂組成物は、ハロゲンを実質的に含有しない組成物であり、厚さ1.6mmの成形品、好適条件下では厚さ0.8mmの成形品において、UL-94規格の難燃レベルV-0を達成することができる。

【0107】本発明の難燃性樹脂組成物において、これら組成物を構成するA成分、B成分、C成分、D成分およびE成分については既に説明したが、これら成分以外

であっても必要に応じて他の成分を本発明の目的を損なわない限り、使用することができる。以下添加することができる他の成分について説明する。

【0108】(1) リンまたはリン化合物 (F成分) ; 組成物において、有機リン化合物 (B成分) 以外に、難燃剤としてそれ自体公知のリンまたはリン化合物 (F成分) を使用することができる。B成分にF成分を併用することにより、難燃効果、物理的強度または耐熱性を改良することもでき、さらにコストを低減できる効果がある。

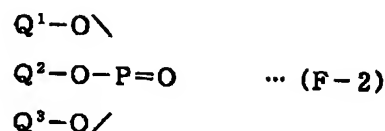
【0109】F成分としては下記 (F-1) ~ (F-4) を例示することができる。

(F-1) ; 赤リン

* (F-2) ; 下記一般式 (F-2) で表されるトリアルールホスフェート

【0110】

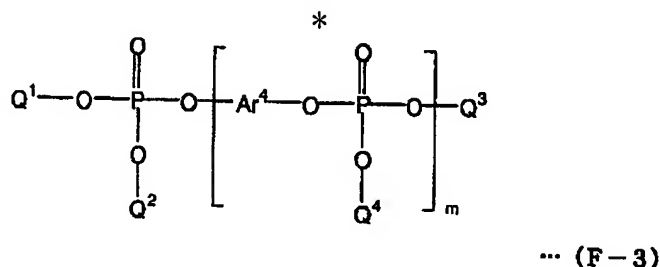
【化7】



【0111】(F-3) ; 下記一般式 (F-3) で表される縮合リン酸エステル

【0112】

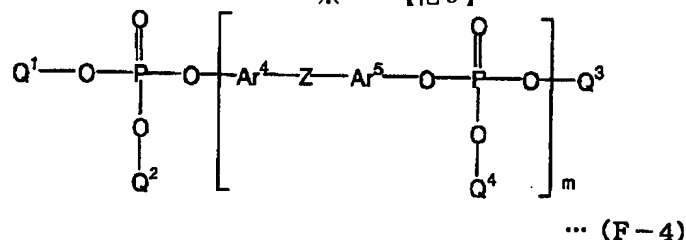
【化8】



【0113】(F-4) ; 下記一般式 (F-4) で表される縮合リン酸エステル

※ 【0114】

※ 【化9】



【0115】前記式 (F-2) ~ (F-4) 中 $Q^1 \sim Q^4$ は、それぞれ同一もしくは異なってもよく、炭素数 6~15 のアリール基、好ましくは炭素数 6~10 のアリール基である。このアリール基の具体例としてはフェニル基、ナフチル基、またはアントリル基が挙げられる。これらアリール基は 1~5 個、好ましくは 1~3 個の置換基を有していてもよく、その置換基としては、

(i) メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ネオペンチル基およびノニル基の如き炭素数 1~12 のアルキル基、好ましくは炭素数 1~9 のアルキル基、(ii) メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基およびペントキシ基の如き炭素数 1~12 のアルキルオキシ基、好ましくは炭素数 1~9 のアルキルオキシ基、(iii) メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基およびペンチルチオ基の如き炭素数 1~12 のアルキルチオ基、好ましくは炭素数 1~9 のアルキルチオ基および (iv) Ar^6-W^1 一式で表される基 (ここで W^1 は -O-、-S- または炭素数 1~8、好ましくは炭素数 1~4 のアルキレン基を示し、 Ar^6 は炭素数 6~15、好ましくは炭素数 6~10 のア

30 リール基を示す) が挙げられる。

【0116】式 (F-3) および (F-4) において、 Ar^4 および Ar^5 は、両者が存在する場合 (F-4 の場合) には同一または異なってもよく、炭素数 6~15 のアリーレン基、好ましくは炭素数 6~10 のアリーレン基を示す。具体例としては、フェニレン基またはナフチレン基が挙げられる。このアリーレン基は 1~4 個、好ましくは 1~2 個の置換基を有していてもよい。かかる置換基としては、(i) メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基および tert-ブチル基の如き炭素数 1~4 のアルキル基、(ii) ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、ナフチルメチル基およびクミル基の如き炭素数 7~20 のアラルキル基、(iii) Q^5-W^2 一式で示される基 (ここで W^2 は -O- または -S- を示し、 Q^5 は炭素数 1~4、好ましくは炭素数 1~3 のアルキル基または炭素数 6~15、好ましくは 6~10 のアリール基を示す) および (iv) フェニル基の如き炭素数 6~15 のアリール基が挙げられる。

【0117】式 (F-3) および (F-4) において、m は 1~5 の整数、好ましくは 1~3 の整数を示し、特

に好ましくは1である。

【0118】式(F-4)においてZは Ar^4 および Ar^5 を結合する単結合もしくは基であり、 $-Ar^4-Z-Ar^5-$ は通常ビスフェノールから誘導される残基である。かくしてZは単結合、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ または炭素数1~3のアルキレン基を示し、好ましくは単結合、 $-O-$ 、またはイソプロピリデンである。

【0119】前記(F-1)~(F-4)のリンまたはリン化合物以外のリン化合物であってもB成分と併用することができ。 10

【0120】前記(F-1)~(F-4)のリンもしくはリン化合物(F成分)を樹脂組成物に配合する場合、その割合は、有機リン化合物(B成分)100重量部当たり、好ましくは1~100重量部、より好ましくは5~80重量部、特に好ましくは10~60重量部の範囲が適当である。前記(F-1)~(F-4)のリンもしくはリン化合物の内、好ましくは(F-2)~(F-4)のリン化合物である。

【0121】(2)難燃助剤；本発明の難燃性樹脂組成物には、さらに知られた難燃助剤を配合することができる。難燃助剤としては、例えばシリコンオイルを挙げることができる。かかるシリコンオイルとしては、ポリジオルガノシロキサンを骨格とし、好ましくはポリジフェニルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、ポリジメチルシロキサン、あるいはそれらの任意の共重合体または混合物であり、なかでもポリジメチルシロキサンが好ましく用いられる。その粘度は好ましくは0.8~5, 000センチポイズ(25℃)、より好ましくは10~1, 000センチポイズ(25℃)、さらに好ましくは50~500センチポイズ(25℃)であり、かかる粘度の範囲のものは難燃性に優れ好ましい。かかるシリコンオイルの配合量は、樹脂成分(A成分)100重量部に対して、0.5~10重量部の範囲が好ましい。 30

【0122】(3)相溶化剤；本発明の難燃性樹脂組成物には、必要に応じて、相溶化剤を添加しても良い。本相溶化剤の種類に関しては特に限定されるものではなく、A成分中のA-1成分とA-2成分、またはA成分およびC成分を2種以上の混合物として使用する際に、重合体同士、A成分および/またはC成分の樹脂成分とその他の添加剤を相溶化できるものが好ましい。相溶化剤を添加することによって、本発明の難燃性樹脂組成物の機械物性等を向上させるのみならず、難燃性についても向上させることが可能である。相溶化剤の添加量に関しては、特に限定されるものではなく、本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。 40

【0123】(4)添加剤；本発明の難燃性樹脂組成物には、種々の添加剤、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐光安定剤などの劣化防止剤、滑剤、帯電防止剤、 50

離型剤、可塑剤、着色剤(顔料)などを添加しても良い。前記添加剤の使用量は、難燃性、耐熱性、耐衝撃性、機械的強度などを損なわない範囲で、添加剤の種類および目的に応じて適当に選択できる。

【0124】本発明の難燃性樹脂組成物の調製は、樹脂成分(A成分)、有機リン化合物(B成分)および必要に応じてその他成分を、V型ブレンダー、スーパーミキサー、スーパーフローター、ヘンシェルミキサーなどの混合機を用いて予備混合し、かかる予備混合物は混練機に供給し、熔融混合する方法が好ましく採用される。混練機としては、種々の熔融混合機、例えばニーダー、単軸または二軸押出機などが使用でき、なかでも二軸押出機を用いて樹脂組成物を220~280℃、好ましくは230~270℃の温度で熔融して、サイドフィーダーにより液体成分を注入し、押出し、ペレタイザーによりペレット化する方法が好ましく使用される。

【0125】本発明の難燃性樹脂組成物は、実質的にハロゲン含有せず、非常に高い難燃性能を有し、家電製品部品、電気・電子部品、自動車部品、機械・機構部品、化粧品容器などの種々の成形品を成形する材料として有用である。具体的には、ブレーカー部品、スイッチ部品、モーター部品、イグニッションコイルケース、電源プラグ、電源コンセント、コイルボビン、コネクタ、リレーケース、ヒューズケース、フライバックトランス部品、フォーカスブロック部品、ディストリビューターキャップ、ハーネスコネクタなどに好適に用いることができる。さらに、薄肉化の進むハウジング、ケーシングまたはシャーシ、例えば、電子・電気製品(例えば電話機、パソコン、プリンター、ファックス、コピー機、ビデオデッキ、オーディオ機器などの家電・OA機器またはそれらの部品など)のハウジング、ケーシングまたはシャーシに有用である。特に優れた耐熱性、難燃性が要求されるプリンターの筐体、定着ユニット部品、ファックスなど家電・OA製品の機械・機構部品などとしても有用である。

【0126】成形方法としては射出成形、ブロー成形、プレス成形等、特に限定されるものではないが、好ましくはペレット状の樹脂組成物を射出成形機を用いて、射出成形することにより製造される。

【0127】

【発明の効果】本発明の難燃性樹脂組成物およびそれから形成された成形品は、従来の難燃性ポリエステル樹脂組成物に比べて下記の利点が得られる。

(i) 実質的にハロゲン含有難燃剤を使用することなく高度な難燃性を有するポリエステル樹脂組成物が得られる。

(ii) 難燃剤としての有機リン化合物は、ポリエステル樹脂に対して優れた難燃効果を有するので、比較的少ない使用量でもV-2レベルは達成される。またV-0レベルの難燃効果を有する組成物も容易に得られる。すな

わち、V-0 レベルを達成するために多くの成分の添加を必要とせず、比較的簡単な組成により V-0 レベルの組成物が得られる。

(iii) 難燃剤としての有機リン化合物は、特定の難燃性改良樹脂と組合せることにより、有機リン化合物の比較的少ない配合により容易に V-0 レベルのポリエステル組成物が得られる。

(iv) 難燃剤として使用する有機リン化合物の構造並びに特性に起因して、ポリエステル樹脂の成形時または成形品の使用時に、ポリエステル樹脂の熱劣化をほとんど起さず、熱安定性に優れた樹脂組成物が得られる。従って難燃性、機械的強度および熱安定性がいずれもバランスよく優れた組成物が得られる。

(v) 難燃剤としての有機リン化合物は、無色でありポリエステル樹脂に対して相溶性であるから、透明性に優れた成形品を得ることができる。従来 V-0 レベルを有しかつ透明性に優れたポリエステル樹脂成形品は市販されていなかった。

【0128】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、評価は下記の方法で行った。

【0129】 (1) 難燃性 (UL-94 評価)

難燃性は厚さ 1/16 インチ (1.6mm) および 1/32 インチ (0.8mm) のテストピースを用い、難燃性の評価尺度として、米国 UL 規格の UL-94 に規定されている垂直燃焼試験に準じて評価を行った。どの試験片も炎を取り去った後の燃焼が 10 秒以内で消火し、且つ、滴下物が綿着火をおこさないものが V-0、燃焼が 30 秒以内で消火し、且つ、滴下物が綿着火をおこすものが V-2 であり、この評価基準以下のものを not V とした。

(2) 難燃性 (OI 試験)

JIS-K-7201 に準拠して行った。数値が高いほど難燃性に優れる。

(3) MVR (流動性試験)

ISO-1133 に準拠して測定を実施した。

【0130】 (I) ポリエステル樹脂 (A-1 成分)

①ポリブチレンテレフタレート (帝人 (株) 製 TRB-H) を用いた (以下 PBT-1 と称する)。230℃、3.8kg 荷重で測定した MVR 値は、9.5 cm³/10min であった。

【0131】②ポリブチレンテレフタレート (帝人 (株) 製 TRB-J) を用いた (以下 PBT-2 と称する)。230℃、3.8kg 荷重で測定した MVR 値は、12.5 cm³/10min であった。

【0132】③ポリエチレンテレフタレート (帝人 (株) 製 TR-8580H) を用いた (以下 PET-1 と称する)。280℃、1.2kg 荷重で測定した MVR 値は、42.4 cm³/10min であった。

【0133】④ポリエチレンテレフタレート (帝人 (株) 製 TR-8550T) を用いた (以下 PET-2 と称する)。280℃、1.2kg 荷重で測定した MVR 値は、51.5 cm³/10min であった。

【0134】 (II) 熱可塑性樹脂 (A-2 成分)

①ポリフェニレンエーテル (旭化成工業 (株) 製ザイロン P-402) を用いた (以下 PPE と称する)。

【0135】②ポリカーボネート (帝人化成 (株) 製パンライト L-1225WP) を用いた (以下 PC と称する)。

【0136】③ナイロン 6 (帝人 (株) 製 NF-8020) を用いた (以下 PA と称する)。

【0137】 (III) 有機リン化合物 (B-1 成分)
6H-ベンゾ [c, e] [1, 2] オキサホスホリン-6-オン (前記一般式 (1) で R¹~R⁸ が全て水素原子である化合物、三光 (株) 製 HCA (以下 FR-1 と称する))

【0138】 (IV) ビスクミル化合物 (B-2 成分)
ビスクミル (前記一般式 (2) で R⁹~R¹⁸ が全て水素原子である化合物、日本油脂 (株) 製ノフマー BC (以下 "BC" と称する))

【0139】 (V) その他の有機リン化合物

①トリフェニルホスフェート (大八化学工業 (株) 製 TPP (以下 TPP と称する))

②1, 3-フェニレンビス [ジ (2, 6-ジメチルフェニル) フォスフェート] (前記一般式 (F-3) で Ar¹ がフェニレン基、Q¹、Q²、Q³ および Q⁴ が 2, 6-ジメチルフェニル基である有機リン酸エステル化合物、旭電化工業 (株) 製アデカスタブ FP-500 (以下 FP-500 と称する))

【0140】 (VI) 難燃性改良樹脂 (C 成分)

①ポリスチレン GPPS (和光純薬 (株) 製スチレンポリマー) を用いた (以下 C-1 と称する)。

【0141】②アクリロニトリル-スチレン共重合体 (旭化成工業 (株) 製スタイラック-AS783) を用いた (以下 C-2 と称する)。

【0142】③フェノール樹脂 (住友ベークライト (株) 製 PR-53195) を用いた (以下 C-3 と称する)。

【0143】④エポキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン (株) 製エピコート 828) を用いた (以下 C-4 と称する)。

【0144】 (VII) 充填剤 (D 成分)

①ガラスミルドファイバー (日東紡績 (株) 製 PFE-301S) を用いた (以下 D-1 と称する)。

【0145】②ガラスチョップドファイバー (日本電気硝子 (株) 製 ECS03T-187H) を用いた (以下 D-2 と称する)。

【0146】 (VII) フッ素含有樹脂 (E 成分)

①ポリテトラフルオロエチレン (ダイキン化学工業

(株)製ポリフロンMPAFA-500)を用いた(以下E-1と称する)。

【0147】②AS被覆ポリテトラフルオロエチレン(GEスペシャルティケミカルズ社製BLENDEX 449)を用いた(以下E-2と称する)。

【0148】尚、BLENDEX 449に関しては、PTFE含有量が50%、アクリロニトリル成分含有量が10%、スチレン成分含有量が40%であった。

【0149】実施例1~44および比較例1~72

表1~12記載の各成分を表1~12記載の量(重量 10

部)でタンブラーにて配合し、15mmφ二軸押出機

(テクノベル製、KZW15)にてペレット化した。なお、ガラスチョップドファイバーを添加した組成に関しては30mmφ単軸押出機にてペレット化した。得られたペレットを130℃の熱風乾燥機にて4時間乾燥を行った。乾燥したペレットを射出成形機(株)日本製鋼所製 J75Si)にて成形した。成形板を用いて評価した結果を表1~12に示した。

【0150】

【表1】

成分	単位	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11
A-1 成分	種類	PBT-1	PBT-1	PBT-1	PBT-1	PBT-1	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-1
	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
A-2 成分	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B-1 成分	種類	FR-1	FR-1	FR-1	FR-1	FR-1	FR-1	FR-1	FR-1	FR-1	FR-1	FR-1
	重量部	6	8	10	12	15	6	8	10	12	15	8
B-2 成分	種類	BC	BC	BC	BC	BC	BC	BC	BC	BC	BC	BC
	重量部	1	0.8	0.5	0.3	0.3	1	0.8	0.5	0.3	0.3	0.8
C 成分	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
D 成分	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
E 成分	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
難燃性	試験片厚	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm
	UL 評価	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	ドリツプ	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
	結着火	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
	L.O.I.	29.3	29.8	29.8	29.3	30.3	29.2	29.3	29.5	29.2	29.8	28.8

成分	単位	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22
A-1 成分	種類	PET-1	PET-2	PET-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-1	PBT-1	PBT-2	PBT-1
	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
A-2 成分	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B-1 成分	種類	FR-1	FR-1	FR-1	FR-1	FR-1	FR-1	FR-1	FR-1	FR-1	FR-1	FR-1
	重量部	10	8	10	10	10	10	10	10	15	10	10
B-2 成分	種類	BC	BC	BC	BC	BC	BC	BC	BC	BC	BC	BC
	重量部	0.5	0.8	0.5	1	1	1	1	0.5	0.3	0.5	0.5
C 成分	種類	-	-	-	-	-	-	-	C-1	C-1	C-1	C-2
	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
D 成分	種類	-	-	-	D-1	D-1	D-2	D-2	-	-	-	-
	重量部	-	-	-	25	42.9	25	42.9	-	-	-	-
E 成分	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
難燃性	試験片厚	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm
	UL 評価	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-2	V-2	V-0	V-0	V-0	V-0
	ドリッブ	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	なし	なし	なし	なし
	綿着火	なし	なし	なし	なし	なし	あり	あり	なし	なし	なし	なし
	L.O.I.	29.3	29.0	29.2	29.8	29.5	23.2	22.5	30.2	30.5	30.3	30.5

成分	単位	実施例 23	実施例 24	実施例 25	実施例 26	実施例 27	実施例 28	実施例 29	実施例 30	実施例 31	実施例 32	実施例 33
A-1 成分	種類	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2
	重量部	100	71.4	71.4	71.4	71.4	71.4	71.4	100	100	100	100
A-2 成分	種類	-	PPE	PPE	PC	PC	PA	PA	-	-	-	-
	重量部	-	28.6	28.6	28.6	28.6	28.6	28.6	-	-	-	-
B-1 成分	種類	FR-1	FR-1	FR-1	FR-1	FR-1	FR-1	FR-1	FR-1	FR-1	FR-1	FR-1
	重量部	10	20	20	20	20	20	20	40	40	40	40
B-2 成分	種類	BC	BC	BC	BC	BC	BC	BC	BC	BC	BC	BC
	重量部	0.5	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2
C 成分	種類	C-2	-	-	-	-	-	-	C-3	C-3	C-4	C-4
	重量部	1	-	-	-	-	-	-	40	40	40	40
D 成分	種類	-	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2
	重量部	-	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	60	60	60	60
E 成分	種類	-	E-1	E-2	E-1	E-2	E-1	E-2	E-1	E-2	E-1	E-2
	重量部	-	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	2	2	2	2
難燃性	試験片厚	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm
	UL 評価	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	ドリップ	あり	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
	綿着火	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
	L.O.I.	30.5	29.2	29.5	29.0	29.8	30.2	30.3	30.0	29.8	29.2	29.5

成分	単位	実施例 34	実施例 35	実施例 36	実施例 37	実施例 38	実施例 39	実施例 40	実施例 41	実施例 42	実施例 43	実施例 44
A-1成分	種類	PBT-1	PBT-1	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2
	重量部	100	100	100	100	100	100	71.4	71.4	71.4	71.4	100
A-2成分	種類	-	-	-	-	-	-	PPE	PPE	PC	PA	-
	重量部	-	-	-	-	-	-	28.6	28.6	28.6	28.6	-
B-1成分	種類	FR-1	FR-1	FR-1	FR-1	FR-1	FR-1	FR-1	FR-1	FR-1	FR-1	FR-1
	重量部	10	15	10	15	10	10	20	20	20	20	40
B-2成分	種類	BC	BC	BC	BC	BC	BC	BC	BC	BC	BC	BC
	重量部	0.5	0.3	0.5	0.3	1	1	1	1	1	1	2
C成分	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	C-3
	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	40
D成分	種類	-	-	-	-	D-1	D-1	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2
	重量部	-	-	-	-	25	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	60
E成分	種類	-	-	-	-	-	-	E-1	E-2	E-2	E-1	E-1
	重量部	-	-	-	-	-	-	1.4	1.4	1.4	1.4	2
難燃性	試験片厚	0.8mm	0.8mm	0.8mm	0.8mm	0.8mm	0.8mm	0.8mm	0.8mm	0.8mm	0.8mm	0.8mm
	UL評価	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	ドリツプ	あり	あり	あり	あり	あり	あり	なし	なし	なし	なし	なし
	綿着火	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
	L.O.I.	29.8	30.3	29.5	29.8	29.8	29.5	29.2	29.5	29.8	30.2	30.0

成分	単位	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11
A-1 成分	種類	PBT-1	PBT-2	PET-1	PET-2	PBT-1	PBT-1	PBT-2	PBT-2	PBT-1	PBT-1	PBT-2
	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
A-2 成分	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
有機リン化合物	種類	-	-	-	-	TPP	TPP	TPP	TPP	FP-500	FP-500	FP-500
	重量部	-	-	-	-	5	25	5	25	5	25	5
C成分	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
D成分	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
E成分	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
難燃性	試験片厚	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm
	UL評価	notV	notV	notV	notV	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2
	ドリツブ	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
	綿着火	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
	L.O.I.	23.2	22.2	21.3	20.7	25.1	26.1	25.3	26.0	24.8	25.9	24.8

成分	単位	比較例 12	比較例 13	比較例 14	比較例 15	比較例 16	比較例 17	比較例 18
A-1 成分	種類	PBT-2	PBT-1	PBT-1	PBT-2	PBT-2	PBT-1	PBT-1
	重量部	100	100	100	100	100	100	100
A-2 成分	種類	-	-	-	-	-	-	-
	重量部	-	-	-	-	-	-	-
有機リン化合物	種類	FP-500	-	-	-	-	TPP	TPP
	重量部	25	-	-	-	-	20	20
C成分	種類	-	C-1	C-2	C-1	C-2	C-1	C-2
	重量部	-	1	1	1	1	1	1
D成分	種類	-	-	-	-	-	-	-
	重量部	-	-	-	-	-	-	-
E成分	種類	-	-	-	-	-	-	-
	重量部	-	-	-	-	-	-	-
難燃性	試験片厚	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm
	UL評価	V-2	notV	notV	notV	notV	V-2	V-2
	ドリップ	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
	綿着火	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
	L.O.I.	26.2	22.5	22.3	22.0	22.2	25.5	25.3

【0156】

【表7】

成分	単位	比較例 19	比較例 20	比較例 21	比較例 22	比較例 23	比較例 24	比較例 25	比較例 26	比較例 27	比較例 28	比較例 29
A-1 成分	種類	PBT-1	PBT-1	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2
	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
A-2 成分	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
有機リン化合物	種類	FP-500	FP-500	TPP	TPP	FP-500	FP-500	-	-	-	-	TPP
	重量部	20	20	20	20	20	20	-	-	-	-	28.6
C成分	種類	C-1	C-2	C-1	C-2	C-1	C-2	-	-	-	-	-
	重量部	1	1	1	1	1	1	-	-	-	-	-
D成分	種類	-	-	-	-	-	-	D-1	D-1	D-2	D-2	D-1
	重量部	-	-	-	-	-	-	25	42.9	25	42.9	42.9
E成分	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
難燃性	試験片厚	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm
	UL評価	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	notV	notV	notV	notV	V-2
	トリップ	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
	綿着火	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
	L.O.I.	25.2	25.0	25.2	25.3	25.7	25.5	22.0	21.8	20.0	19.8	25.6

成分	単位	比較例 30	比較例 31	比較例 32	比較例 33	比較例 34
A-1 成分	種類	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2
	重量部	100	100	100	71.4	64.3
A-2 成分	種類	-	-	-	PPE	PPE
	重量部	-	-	-	28.6	35.7
有機リン化合物	種類	FP-500	TPP	FP-500	-	-
	重量部	28.6	28.6	28.6	-	-
C成分	種類	-	-	-	-	-
	重量部	-	-	-	-	-
D成分	種類	D-1	D-2	D-2	D-2	D-2
	重量部	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9
E成分	種類	-	-	-	E-1	E-1
	重量部	-	-	-	1.4	1.4
難燃性	試験片厚	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm
	UL評価	V-2	notV	notV	notV	notV
	ドリップ	あり	あり	あり	なし	なし
	綿着火	あり	あり	あり	なし	なし
	L.O.I.	26.3	22.3	22.5	21.2	23.0

【0158】

【表9】

成分	単位	比較例 35	比較例 36	比較例 37	比較例 38	比較例 39	比較例 40	比較例 41	比較例 42	比較例 43	比較例 44	比較例 45
A-1 成分	種類	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2
	重量部	71.4	64.3	71.4	64.3	71.4	64.3	71.4	64.3	71.4	64.3	71.4
A-2 成分	種類	PPE	PPE	PPE	PPE	PPE	PPE	PPE	PPE	PPE	PPE	PC
	重量部	28.6	35.7	28.6	35.7	28.6	35.7	28.6	35.7	28.6	35.7	28.6
有機リン化合物	種類	-	-	TPP	TPP	FP-500	FP-500	TPP	TPP	FP-500	FP-500	-
	重量部	-	-	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	-
C成分	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
D成分	種類	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2
	重量部	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9
E成分	種類	E-2	E-2	E-1	E-1	E-1	E-1	E-2	E-2	E-2	E-2	E-1
	重量部	1.8	1.8	1.4	1.4	1.4	1.4	1.8	1.8	1.8	1.8	1.4
難燃性	試験片厚	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm
	UL評価	notV	notV	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	notV
	ドリツブ	なし	なし	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
	綿着火	なし	なし	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
	L.O.I.	21.0	23.2	25.3	26.9	25.6	27.3	25.4	27.1	25.4	27.1	20.8

成分	単位	比較例 46	比較例 47	比較例 48	比較例 49	比較例 50	比較例 51	比較例 52	比較例 53	比較例 54	比較例 55	比較例 56
A-1 成分	種類	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2
	重量部	64.3	71.4	64.3	64.3	64.3	64.3	64.3	71.4	64.3	71.4	64.3
A-2 成分	種類	PC	PC	PC	PC	PC	PC	PC	PA	PA	PA	PA
	重量部	35.7	28.6	35.7	35.7	35.7	35.7	35.7	28.6	35.7	28.6	35.7
有機リン化合物	種類	-	-	-	TPP	FP-500	TPP	FP-500	-	-	-	-
	重量部	-	-	-	42.9	42.9	42.9	42.9	-	-	-	-
C成分	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
D成分	種類	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2
	重量部	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9
E成分	種類	E-1	E-2	E-2	E-1	E-1	E-2	E-2	E-1	E-1	E-2	E-2
	重量部	1.4	1.8	1.8	1.4	1.4	1.8	1.8	1.4	1.4	1.8	1.8
難燃性	試験片厚	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm
	UL評価	notV	notV	notV	V-2	V-2	V-2	V-2	notV	notV	notV	notV
	ドリフ	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
	綿着火	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
	L.O.I.	21.3	21.1	21.3	28.2	28.3	28.5	28.7	21.5	21.8	21.7	22.2

成分	単位	比較例 57	比較例 58	比較例 59	比較例 60	比較例 61	比較例 62	比較例 63	比較例 64	比較例 65	比較例 66	比較例 67
A-1 成分	種類	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2
	重量部	64.3	64.3	64.3	64.3	100	100	100	100	100	100	100
A-2 成分	種類	PA	PA	PA	PA	-	-	-	-	-	-	-
	重量部	35.7	35.7	35.7	35.7	-	-	-	-	-	-	-
有機リン化合物	種類	TPP	FP-500	TPP	FP-500	-	-	-	-	TPP	TPP	TPP
	重量部	42.9	42.9	42.9	42.9	-	-	-	-	60	60	60
C成分	種類	-	-	-	-	C-3	C-4	C-3	C-4	C-3	C-4	C-3
	重量部	-	-	-	-	40	40	40	40	40	40	40
D成分	種類	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2
	重量部	42.9	42.9	42.9	42.9	60	60	60	60	60	60	60
E成分	種類	E-1	E-1	E-2	E-2	E-1	E-1	E-2	E-2	E-1	E-1	E-2
	重量部	1.4	1.4	1.8	1.8	2	2	2	2	2	2	2
難燃性	試験片厚	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm
	UL評価	V-2	V-2	V-2	V-2	notV	notV	notV	notV	V-2	V-2	V-2
	ドリッブ	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
	綿着火	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
	L.O.I.	26.3	26.7	26.3	26.8	22.0	22.3	22.2	21.8	26.8	26.7	26.5

成分	単位	比較例 68	比較例 69	比較例 70	比較例 71	比較例 72
A-1 成分	種類	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2
	重量部	100	100	100	100	100
A-2 成分	種類	-	-	-	-	-
	重量部	-	-	-	-	-
有機リン化合物	種類	TPP	FP-500	FP-500	FP-500	FP-500
	重量部	60	60	60	60	60
C成分	種類	C-4	C-3	C-4	C-3	C-4
	重量部	40	40	40	40	40
D成分	種類	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2
	重量部	60	60	60	60	60
E成分	種類	E-2	E-1	E-1	E-2	E-2
	重量部	2	2	2	2	2
難燃性	試験片厚	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm
	UL評価	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2
	ドリップ	あり	あり	あり	あり	あり
	綿着火	あり	あり	あり	あり	あり
	L.O.I.	26.8	27.0	26.5	26.8	27.2

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード (参考)

/(C 0 8 L 67/02

C 0 8 L 61:06

61:06

63:00

A

63:00

25:06

25:06)

F ターム (参考) 4F071 AA22 AA42 AA45 AA46 AC02
 AC04 AC15 AE07 AE17 AF47
 AF47Y AH07 AH11 AH12
 BA01 BB05 BC01 BC03
 4J002 BB012 BB032 BB042 BB122
 BB142 BC012 BC033 BC062
 BD124 BN062 BN122 BN142
 BN152 BN162 CC033 CD003
 CF061 CF071 CF081 CG002
 CG012 CG022 CH072 CL002
 CL012 CL032 CL052 CN012
 DA016 DE136 DJ006 DJ036
 DJ046 DJ056 DL006 EA047
 EW046 FA016 FA046 FA086
 FD016 FD130 FD133 GQ00